キヌア澱粉の諸性質と糊化特性

大迫早苗^{*1*2}・永島伸浩^{*3}・石田 裕^{*4}・岡田早苗^{*1}

(^{*1}東京農業大学大学院農学研究科, ^{*2}相模女子大学短期大学部, ^{*3}武蔵丘短期大学,
^{*4}東京農業大学短期大学部)

Characterization of Quinoa Starch and Its Pasting Properties

Sanae Osako^{*1*2}, Nobuhiro Nagasima^{*3}, Hiroshi Ishida^{*4}, Sanae Okada^{*1}

^{*1}*Department of Environmental Symbiotic Biological Science, Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture, 1-1-1 Sakuragaoka Setagaya-ku Tokyo, 156-8502*

^{*2}*Sagami Women's University Junior College, 2-1-1 Bunkyo Sagami-hara-shi Kanagawa, 228-8533*

^{*3}*Musashigaoka Junior College, 111-1 Minamiyoshimi Yoshimi-chou Saitama, 355-0154*

^{*4}*Tokyo University of Agriculture Junior College, 1-1-1 Sakuragaoka Setagaya-ku, Tokyo, 156-8502*

^{*1*4}〒156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1

^{*2}〒228-8533 神奈川県相模原市文京 2-1-1

^{*3}〒355-0154 埼玉県比企郡吉見町南吉見 111-1

The use of cereals is being reexamined as people become more health conscious. When compared to grass cereals, quinoa is richer in proteins, lipids, vitamins, minerals and dietary fibers. Quinoa has also been investigated as a food that prevents life-style diseases, and is emerging as a promising new food material with health-promoting functions. In the present study, quinoa starch was prepared from quinoa flour, and the basic characteristics of quinoa starch were compared to those of both rice and corn starches.

Quinoa starch was found to be smaller than both rice and corn starch. Scanning electron microscopy (SEM) showed that quinoa starch was much finer, and, in terms of particle-size distribution, the average particle-size for quinoa, rice and corn starches was 2.5, 4.3 and 9.8 μm, respectively. X-ray diffraction showed that, like rice and corn starches, quinoa starch exhibited a typical type A pattern for cereal starches. The amylose content, as assessed by amperometric titration, for quinoa, rice and corn starches was 18.7, 12.7 and 27.2 %, respectively. Photopastography, differential scanning calorimetry (DSC) and Rapid Visco Analyzer (RVA) measurements showed that the gelatinization onset temperature was slightly higher than the RVA value for all three starches. When compared to rice and corn starches, the breakdown and setback values for quinoa starch were particularly lower and did not change much after cooling. Its specific curve indicates that quinoa starch is more resistant to senescence.

I. 緒 言

キヌアは、南アメリカのエクアドル、ペルー、ボリビアの高地で比較的降雨の少ない荒地に生育する¹⁾アカザ科に属する1年草の雑穀である。栽培されているキヌア (*Chenopodium quinoa*) はサワー種とリアル種があり、

日本でもリアル種でボリビア産キヌアを輸入し製品として供給されている¹⁾。近年、健康志向が高まり、雑穀の利用が省みられている。その一つとしてキヌアは、イネ科の穀類と比べ、たんぱく質、脂質、ビタミン、無機質、食物繊維を多く含む^{2) 3) 4)}ことから生活習慣病を予防する食品として注目されている。また、アレルギー疾患用

の代替食材⁵⁾や、健康機能性を持つ新しい食品素材として可能性が期待されている。小西ら¹⁾は通常は食さず廃棄物として扱われているキノア（キヌア）の外皮にコレステロールの低下作用があることを報告しているが、食品学的研究は希少である^{6) 7)}。著者らは、キヌア全粒粉を添加したスポンジケーキやパン等^{8) 9)}の食味特性について検討してきたが、キヌア全粒粉の添加率が20%を超えると形状も食味も小麦粉製品とは異なるものであった。そこでキヌアの特性を明らかにするために、まずキヌア澱粉を調製し、その糊化特性や澱粉の微細構造を明らかにし、地上系のコメおよびトウモロコシ澱粉と比較してどのような特性を持つのかを検討した。その結果、キヌア澱粉の一般的な諸性質および糊化過程について若干の知見が得られたので報告する。

II. 試料および実験方法

1. 試料

1) キヌア澱粉

キヌア澱粉は、大日本明治製糖(株) (2008年ポリビア産)を用い常法¹⁰⁾により調製した。

2) コメ澱粉

コメ澱粉は、島田化学(株)製のものを常法¹⁰⁾により精製した。

3) トウモロコシ澱粉

トウモロコシ澱粉は、日本食品化工(株)製のものを常法¹⁰⁾により精製した。

なお、地上系の澱粉であるコメおよびトウモロコシ澱粉は対照として用いた。

2. 方法

1) 顕微鏡観察

各試料は試料台に固定し、イオンスパッター装置（日本電子(株)FC-1100型）により、金—パラジウムのコーティングを施し、走査型電子顕微鏡（以下SEMと略す）（日本電子(株), JSM-T20型）で観察した。

2) 無機質の定量

キヌア澱粉と粉碎したキヌア粒（以下キヌア全粒と略す）は各1gをそれぞれのルツボに秤取し、500～550℃で灰化し¹¹⁾、塩酸処理後、原子吸光分析装置（日立A2000）で、カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムを測定した。

3) X線回折図形

各粉末試料は常法¹²⁾に準じてX線回折装置（XRD-6100 島津社製）を用いて結晶図形を測定した。

4) 粒径分布

粒径分布の測定はMutlizer 3（ベックマン・コールター社製）によって行った。

5) 溶解度・膨潤力

貝沼ら¹³⁾の方法に準じて、50, 60, 70, 80, 90℃の各温度における溶解度・膨潤力を測定した。

6) ヨウ素親和力およびアミロース含量

高感度電流滴定装置（平間理化研究所製, ATR-CU-I）を用い、福場ら¹⁴⁾の方法に準じて澱粉のヨウ素親和力を測定し、澱粉のアミロース含量を求めた。基準とするアミロースは、市販の馬鈴薯アミロースを用いた。

7) フォトペーストグラフィー

貝沼ら¹⁵⁾の方法に準じ、澱粉0.05%（無水物換算）懸濁液50mLを試料とし、フォトペーストグラフ（平間理化研究所製, ART-3）を用い、2℃/minで昇温させながら、372nmにおける透過率の変化を40～90℃まで測定した。

8) 示差走査熱分析

澱粉40mg（無水物換算）を70μL容の銀容器に30%濃度になるように純水を加えて封入し、示差走査熱量計（セイコー電子工業製SSC/5200型、以下DSCと略す）を用いて、20～120℃の温度範囲で、昇温速度2℃/min, リファレンスに水を用いて測定した。

9) ビスコグラフィー

ラビットビスコアナライザー（Rapid visco analyser 以後RVAと略す：ニューポートサイエンテック社RVA-3D型）を用い、澱粉8%濃度に調製し、50℃で1分間攪拌後、50～95℃まで5℃/minで昇温し、95℃で2分間恒温保持した後、50℃まで昇温時と同一速度で降温させ、粘度変化を測定した。

III. 結果および考察

1. 走査型電子顕微鏡観察

図1は、キヌア粒と各澱粉の内部組織像である。キヌ

図1 各澱粉のSEM観察

A-1, A-2: キヌア澱粉, B-1, B-2: コメ澱粉, C-1, C-2: トウモロコシ澱粉

ア澱粉は、対照のトウモロコシ、コメに比べかなり小さく細胞と細胞は密接し、複粒の形態であることが観察された。

2. ミネラル

ミネラル含量の結果を図2に示した。キヌア全粒ではナトリウム65mg、カリウム332mg、カルシウム126mg、マグネシウム40mgで、キヌア澱粉ではナトリウム5mg、カリウム7mg、カルシウム105mg、マグネシウム28mgであった。澱粉での残存率はマグネシウムとカルシウムが高く、ナトリウムとカリウムの一価陽イオンの残存率は低い傾向であった。小西ら¹⁾は、キヌア全粒のナトリウム12mg、カリウム927mg、カルシウム149mg、マグネシウム250mgと報告しているが、本実験ではナトリウム以外は低い値であった。これは両者の育った環境条件によるものであると考えられる。

3. X線回折

X線回折の結果を図3に示した。澱粉のX線回折図形はA、BおよびC図形に分類される。トウモロコシ澱粉に代表されるA型図形は穀類澱粉に一般的にみられ、ジャガイモ澱粉に代表されるB型図形は根系類の澱粉に一般にみられ、その他はA型とB型が混在するC型に分類されている。3種類の澱粉は、第1環と第3a環が欠如し、第4環がa, bに分かれて同程度に強く、第6a環が強く存在する典型的なA型図形を示し、これは小西ら¹⁾の報告と同様の結果が得られた。

4. 粒径分布

粒径分布の結果を図4に示した。各澱粉の最多分布は、キヌア澱粉2.0 μ m、コメ澱粉は4.9 μ m、トウモロコシ澱粉は13.28 μ mで、キヌアは他の2種類の澱粉よりも小

図2 ミネラル含量

■ キヌア粒 ▨ キヌア澱粉

さかった。さらに平均粒径は、キヌアは2.5 μ m、コメは4.3 μ m、トウモロコシは9.8 μ mで、他の2種類の澱粉よりかなり小さく、SEM観察の結果と一致した。Ranhotra¹⁶⁾らはキヌア平均粒径を0.5~2 μ mと報告しているが、本実験では近似値を示した。

5. 溶解度・膨潤力

種々の温度で測定した澱粉粒の溶解度を図5-1に、膨潤力を図5-2に示した。各澱粉の溶解度は70℃くらいまでは1%前後で90℃ではキヌアは5%とトウモロコシに近い値を示した。膨潤力は、各澱粉とも50℃より緩やかな上昇曲線を示した。

6. 澱粉のアミロース含量

電流滴定法によるアミロース含量はキヌアが18.7%、コメが12.7%、トウモロコシが27.2%であった。朝岡ら¹⁷⁾の報告ではコメは8.3~30.8%の間に分布しており、同一種属間のばらつきの範囲と考えられ、キヌアについても同様に環境条件等でのばらつきと考えられ、数値の信頼性はあると考えられる。今後、キヌア澱粉をイソアミラーゼで枝切りする方法を行い、澱粉の微細な構造について検討を図りたいと考える。

7. 糊化過程

澱粉の希薄懸濁液濃度の0.05%および0.1%でのフォ

図3 各澱粉のX線回折図形

(a) キヌア澱粉 (b) コメ澱粉 (c) トウモロコシ澱粉

図4 各澱粉の粒径分布

図 5-1 各澱粉における溶解度

◆ コメ ■ トウモロコシ ▲ キヌア

図 5-2 各澱粉における膨潤力

◆ コメ ■ トウモロコシ ▲ キヌア

トペーストグラフを図6に示した。透過度変化点より求めた糊化開始温度は、キヌアは0.05%濃度では53℃、0.1%では58℃、コメが0.05%で55℃、0.1%で62℃、トウモロコシが0.1%で68℃であった。キヌアは他の澱粉よりも糊化開始温度が低く、コメ、トウモロコシのような温度上昇にともなう曲線は見られなかった。キヌア澱粉はコメ、トウモロコシ澱粉に比べ透過率の低い澱粉であることが考察された。

8. 示差走査熱分析

各澱粉（30%濃度）をDSCにより測定した糊化特性値を表1に示した。澱粉の吸熱開始温度（ T_o ）、ピーク温度（ T_p ）、終了温度（ T_c ）および吸熱エンタルピー（ ΔH ）を求めた。表1に示すようにキヌアは、コメ、トウモロコシに比べ、フォトペーストの結果と同じく T_o 、 T_p 、 T_c は低く、 ΔH も小さい傾向であった。これは小西¹⁾の報告と同様の傾向を示したが、トウモロコシは

表 1 各澱粉（30%）の吸熱温度およびエネルギー

	吸熱開始温度 (T_o) (℃)	吸熱ピーク温度 (T_p) (℃)	吸熱終了温度 (T_c) (℃)	ΔH 吸熱エンタルピー (mj/mg)
キヌア	55.7	62.3	71	6.9
コメ	62.1	69.4	82.3	8.4
トウモロコシ	69.5	73.4	81	9.7

図 6 各澱粉のフォトペーストグラム

◆ コメ0.1% ■ トウモロコシ0.1% ▲ キヌア0.1% ■ コメ0.05% ＊ キヌア0.05%

図 7 各澱粉における示差走査熱量分析

a: コメ b: トウモロコシ c: キヌア

T_o : 吸熱開始温度, T_p : 吸熱ピーク温度, T_c : 吸熱終了温度

図8 各澱粉の粘度曲線
- - -Temp (°C)

やや高い値であった。これは生育環境により若干のばらつきが見られたと考えられる。図7より糊化時の吸熱開始温度から吸熱終了温度までの温度幅 ($T_o \sim T_c$) は、キヌアが15.3°C、コメが20.2°C、トウモロコシが11.5°C、トウモロコシが3種類の澱粉の中でシャープなピークを示した。糊化時の吸熱エネルギー量 (ΔH) はキヌアが6.9mJ/mg、コメが8.4mJ/mg、トウモロコシが9.7mJ/mgで糊化に必要な吸熱エネルギーはキヌアが最も少なく、糊化しやすい澱粉であることが推察された。

9. ビスコグラム

RVAにおける濃度8%の粘度曲線を図8に示した。粘度上昇開始温度は、キヌアが63.0°C、コメが70.3°C、トウモロコシが72.5°Cであった。一般にビスコグラムの粘度上昇開始温度はDSCのピーク温度に相関すると言われているが、本実験でも同様の傾向が認められた。最高粘度と最低粘度の差であるブレイクダウンは、キヌア6.3RVU、コメ62.5RVU、トウモロコシ61.2RVU、最低粘度と冷却することによる増加する最終粘度の差であるセットバックはキヌア10RVU、コメ42.5RVU、トウモロコシ42.5RVUであった。キヌア澱粉はブレイクダウン、セットバックがコメ、トウモロコシ澱粉よりかなり低い値を示し、これはキヌア澱粉の特異的な粘度挙動を示唆しているものと推察される。

澱粉の場合、粘度曲線の最高粘度は、澱粉粒子の膨潤の程度と相関関係があるといわれ¹⁸⁾、粒の膨潤とこれによる抵抗が最大となる粘度である。ブレイクダウンは、膨潤粒子の崩壊に伴う粘度の減少である¹⁹⁾。セットバックは加熱後一定の速度で冷却していくと一度糊化した澱粉分子間で若干水素結合が形成され、粘度が再上昇する。この値を老化度の指数とし、値が大きほど老化しやすいことを表している¹⁶⁾。キヌアはコメ、トウモロコシに比べ、老化しにくい澱粉であると考えられ、キヌア澱粉の特徴と思われる。

V. 要 約

キヌアの特性を明らかにするためにキヌア粒から澱粉を調製し、キヌア澱粉の基本的特性についてコメおよびトウモロコシ澱粉と比較検討し、以下の結果を得た。

1. SEM観察よりキヌア澱粉が対照のコメ、トウモロコシよりかなり小さいことが観察され、このことは、粒径分布の平均粒径でキヌアは2.5 μ m、コメは4.3 μ m、トウモロコシは9.8 μ mで、他の2種類の澱粉よりかなり小さく、SEM観察の結果とあわせて明らかになった。
2. X線図形でキヌア澱粉はトウモロコシ、コメ澱粉と同様に穀類澱粉に代表されるA型図形であった。
3. 電流滴定法によるアミロース含量はキヌア澱粉が18.7%、コメが12.7%、トウモロコシが27.2%であった。
4. 糊化特性についてはフォトペーストグラフィー、DSCおよびRVAの測定から糊化開始温度がRVAによる値がいずれの澱粉でも数度高い値を示した。キヌア澱粉は、ブレイクダウンおよびセットバックではコメ、トウモロコシ澱粉のような高い値は認められず、老化しにくい澱粉であることが示唆された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご懇切なご指導を賜りました共立女子大学高橋節子名誉教授、濱西知子講師、東京農業大学矢口行雄教授、阿久澤さゆり准教授に深く感謝いたします。また、澱粉の粒径分布の測定にご便宜をお与えくださいました(株)日科機バイオスの齊藤孝雄氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 小西洋太郎, 不破英二, 森田尚文, 高尾哲也: アマランサスとキヌア. 食の科学, 253, 30-36, 52-58 (1999)
- 2) 川井佳子: スポンジケーキの焼成過程に及ぼす糖代替の

- 影響. 日食工誌, **45**, 357-363 (1998)
- 3) 小西洋太郎: 食品加工総覧, 第9巻 p 207-209 (1999)
- 4) 渡辺克美, 伊富貴亜矢, 河村幸雄, 光永俊郎: キノアタンパク質画分の成分組成. 日食工誌, **50**, 546 (2003)
- 5) 真鍋 久: 雑穀ブームの背景を探る. 日調科誌, **38**, 440-445 (2005)
- 6) M. J. Koziol, : Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa, *J. Food Com. Anal.* **5**, 35-68 (1992)
- 7) J. E. Fleming and N. W. Galway: Quinoa, Cereals and Pseudocereals. 3-83 (1995)
- 8) 大迫早苗: キヌア添加によるスポンジケーキの食味特性. 相模女子大学紀要**70B**, 15-22 (2006)
- 9) 大迫早苗, 永島伸浩: キヌア添加が餅生地の物性ならびに食味特性に及ぼす影響. 相模女子大学紀要**71B**, 45-52 (2007)
- 10) 福場博保, 二國二郎監修: 澱粉科学ハンドブック, 朝倉書店, 東京, p198 (1961)
- 11) 中村道徳・貝沼圭二編: 澱粉・関連糖質実験法, 学会出版センター, 東京, p26-28 (1986)
- 12) 中村道徳・貝沼圭二編: 澱粉・関連糖質実験法, 学会出版センター, 東京, p 73 (1986)
- 13) 貝沼圭二, 鈴木繁男, 中村道徳編集: 澱粉科学実験法, 朝倉書店, 東京, p148 (1978)
- 14) 福場博保, 貝沼圭二: 澱粉科学ハンドブック, 朝倉書店, 東京, p177 (1982)
- 15) 貝沼圭二, 小田恒朗, 鈴木繁男: 澱粉のリン酸誘導体に関する研究. 澱粉工誌, **14**, 24-29 (1967)
- 16) Ranhotra, G, S. et. al: Composition and protein nutritional quality of quinoa. *Cereal Chemistry*, **70** (3): 303-305 (1993)
- 17) 朝岡正子, 高橋慶一, 中平健, 井ノ内直良, 不破英次: 新形質米乳澱粉の構造特性. 応用糖質科学, **41**, 17-23 (1994)
- 18) 不破英次, 小巻利章, 檜作進, 貝沼圭二編: 澱粉の科学の辞典, 朝倉書店, 東京, p 193-217 (2003)
- 19) 庄司一郎, 大西真理子, 小川宣子: 米飯のアミログラムによる品質評価. 日調科誌, **33**, 212-220 (2000)